



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU (11) 2099283 (13) C1

(51) 6 C01B31/06, C23C16/26

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Статус: по данным на 13.11.2007 - прекратил действие

(21) Заявка: 96110601/25

(22) Дата подачи заявки: 1996.06.05

(45) Опубликовано: 1997.12.20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: 1. US, патент, 4935303, кл. В 32 В 9/00, 1990. 2. US, патент, 5427827, кл. В 05 D 3/06, 1995.

(71) Заявитель(и): Закрытое акционерное общество "Техно-ТМ"

(73) Патентообладатель(и): Закрытое акционерное общество "Техно-ТМ"

## (54) ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Использование: получение материалов для микро- и оптоэлектроники. Сущность изобретения: в СВЧ-установку с ЭЦР-разрядом помещают подложку, откачивают до  $2 \cdot 10^{-3}$  Па, подают дихлорметан или другой галогенсодержащий углеводород. Зажигают СВЧ-разряд. Перемещают подложку из зоны ЭЦР. Покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой характеризуется следующими показателями: пики в спектре комбинационного рассеяния  $1317 \text{ см}^{-1}$  и  $1570 \text{ см}^{-1}$  с соотношением интенсивностей, соответствующим наличию не менее 45%  $\text{SP}^3$ -гибридизованного углерода, характерного для алмазной фазы, плотность не менее  $2900 \text{ кг/м}^3$ , отсутствие пропускания в видимой области спектра и прозрачность в диапазоне длин волн 2-25 мкм. 2 с. и 1 з.п.ф-лы, 2 ил.

### ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предлагаемое изобретение относится к углеродным алмазоподобным покрытиям и способам их получения из высокоразреженной плазмы сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР). Оно может быть использовано в различных отраслях микроэлектроники и оптоэлектроники.

Алмазоподобные пленки (АПП), во многих случаях содержащие включения алмазной фазы, находят в настоящее время практическое применение благодаря своим, в первую очередь, механическим свойствам и оптическим характеристикам: твердости, износостойкости, низкому коэффициенту трения по отношению к большинству конструкционных материалов, высокой теплопроводности, малому поглощению в видимой области спектра и высокому коэффициенту преломления. В различных вариантах практического применения АПП последние выступают либо в качестве среды для реализации необходимых элементов структур и устройств микро- и оптоэлектроники, либо как покрытия различного назначения: защитные, теплоотводящие, декоративные и т. п. Применение алмазоподобных пленок в микроэлектронике и оптоэлектронике накладывает особые требования к их электрофизическим свойствам и оптико-электрическим параметрам: электронной эмиссии, оптическим свойствам, люминесценции, электропроводности, ширине запрещенной зоны. Решающее значение для формирования структур на основе алмазоподобных пленок имеет степень их конформности (обеспечивающей точное повторение микрорельефа подложки) и возможность управления основными рабочими параметрами материала без использования других материалов (легирования, металлизации и т. д.) и сложных технологических операций (таких, как ионная имплантация, молекулярно-лучевая эпитаксия, вакуумное напыление и т. п.). Не менее важной областью применения АПП является их использование в качестве защитных покрытий оптических устройств, работающих в различных диапазонах электромагнитного излучения, что предполагает специфические требования к оптическим свойствам материала в рабочей области спектра, в частности, например, в инфракрасном (ИК) диапазоне.

Известны многочисленные типы АПП различного качества и состава [1-3] отличающиеся между собой по физическим свойствам в широких пределах, в зависимости от используемого варианта осаждения углерода на твердую подложку. Характерными особенностями этих пленок являются: плотность от  $1500$  до  $2800 \text{ кг/м}^3$ , отсутствие в материале покрытия выраженной кристаллической структуры (структуры дальнего порядка), слабая фото- и катодолюминесценция, а также неконформность, приводящая к соглаживанию микрорельефа поверхности подложки.

Наиболее близким к предлагаемому является покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, содержащего включения алмазной фазы и не более 20 ат. водорода, полученное методом газофазного плазмохимического осаждения из СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [4]. К недостаткам данного покрытия следует отнести то, что при относительной прозрачности материала покрытия в видимой области спектра поглощение в ИК-диапазоне весьма значительно и из-за наличия примеси водорода.

Свойства и качество получаемых пленок в решающей степени определяются условиями их получения, поэтому вопрос выбора способа получения углеродного покрытия является неотъемлемым компонентом решения проблемы создания покрытия с заданными физическими свойствами.

Известны способы осаждения АПП из плазмы электрического разряда различного типа, в том числе и из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [5-7]. Для этих способов характерны расположение подложки в активной зоне разряда (зоне ЭЦР), подача электрического смещения на подложку и рабочее давление от 1 до 2000 Па, а также высокая температура подложки (от 300 до  $700^\circ\text{C}$ ), что существенно ограничивает круг материалов, используемых в качестве основы для нанесения покрытий. Эти ограничения связаны в первую очередь с термической нестабильностью многих материалов в указанном диапазоне температур, а также с прямым воздействием неравновесной плазмы активной зоны разряда на поверхность подложки и формируемое покрытие.

Наиболее близким к предлагаемому способу получения покрытия является метод осаждения алмазоподобного углерода из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [8] при котором подложка выносится из зоны воздействия активной плазмы. Это снимает самый существенный недостаток большинства способов получения АПП, но при этом требуется дополнительная энергия, подаваемая в виде высокочастотного напряжения на подложку. Плазма создается в области выполнения условия электронно-циклотронного резонанса за счет взаимодействия СВЧ-излучения с молекулами исходного плазмообразующего газа водорода, подаваемого непосредственно в активную зону (зону ЭЦР). Углеродсодержащий компонент подается в зону предварительно сформированного при прохождении через зону ЭЦР потока атомов, ионов и электронов. За счет вторичных процессов диссоциации и ионизации углеродсодержащие молекулы распадаются и ионизируются. Поток активных частиц за счет этого обогащается углеродом, который и образует АПП при осаждении на подложку. Метод формирования потока плазмы по этому способу требует

использования водорода, а в качестве углеродсодержащего компонента исходной газовой смеси применяются газообразные углеводороды: метан, пропан, ацетилен, в результате чего углеродный материал покрытия оказывается существенно гидрогенизированным (до 20% водорода). В данном случае водород выступает не в качестве примеси к углероду, а напротив, основное вещество материала покрытия представляет собой химическое соединение углерода с водородом переменного состава.

Изложенное дает основание сделать вывод о том, что известные АПП не вполне удовлетворяют предъявляемым микроэлектроникой и оптоэлектроникой требованиям, а известные способы осаждения не позволяют получать при низкой температуре покрытия на основе алмазоподобного материала, не содержащего водорода.

Изобретение решает задачу создания такого покрытия на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, которое, обладая характерными для АПП высокими твердостью и плотностью, прозрачно в ИК-диапазоне и не пропускает видимого света.

Это достигается тем, что предлагается покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, содержащего включения алмазной фазы, в которой алмазоподобный материал представляет собой чистый углерод, т.е. индивидуальное простое вещество. Предлагаемое покрытие обладает высокой твердостью и плотностью, практически непрозрачно для света видимого диапазона, а в ИК-диапазоне не обнаруживает значительного поглощения в области длин волн от 2 до 25 мкм.

Другим объектом изобретения является способ получения покрытия на основе алмазоподобного материала, включающий плазмохимическое осаждение углерода на подложку из потока углеродсодержащих активных частиц (радикалов, атомов, ионов), создаваемого из исходных углеродсодержащих реагентов с помощью СВЧ-разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса. При этом подложку выносят из зоны воздействия активной плазмы, а осаждение ведут, используя в качестве исходного реагента пары чистых углеводородов, молекулы которых содержат атомы химических элементов с высокой электроотрицательностью (кислорода, хлора и т.п.).

Сущность изобретения заключается в следующем.

Способ включает нанесение углеродной пленки из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР за счет плазменного разложения паров углеводородов, содержащих углерод, водород и электроотрицательные компоненты, при давлениях в рабочей камере, не превышающих 1 Па, на подложку, расположенную вне зоны ЭЦР, при плотностях потока СВЧ-мощности от 2 до 50 кВт/м<sup>2</sup> (в традиционно используемых единицах от 0,2 до 5 Вт/см<sup>2</sup>). Режим ЭЦР достигается в плазме СВЧ-излучения частотой 2,45 ГГц в тех точках, где магнитная индукция составляет 875 Гс, частота циркуляции электрона вокруг направления магнитного поля совпадает с частотой СВЧ-излучения, вследствие чего электроны начинают разгоняться до сверхтермических энергий. Это и есть условия возникновения электронно-циклотронного резонанса. Требуемая конфигурация магнитного поля создается путем помещения СВЧ-волновода (он же является плазмотроном) внутрь специально рассчитанного соленоида. Положение зоны, для которой выполняется условие возникновения ЭЦР, определяется параметрами соленоида и контролируется непосредственными измерениями магнитной индукции при наладке технологической камеры. Для эффективного иницирования СВЧ-разряда необходимо, чтобы зона ЭЦР совпадала с пучностью стоячей электромагнитной волны. Размещение подложки в зоне ЭЦР изменяет условия горения разряда. Кроме того, в зоне ЭЦР возникает область активной плазмы с высокоэнергетичной электронной компонентой, взаимодействие которой с поверхностью подложки существенно снижает скорость роста углеродной пленки и резко изменяет ее свойства. Поэтому подложку выносят из зоны ЭЦР.

Подобное пространственное разделение зоны плазмообразования (возбуждения, разложения и ионизации газа) и области формирования покрытия устраняет прямое воздействие высокоэнергетичной электронной компоненты на поверхность подложки и формируемого покрытия и защищает подложку от интенсивного электромагнитного излучения (за счет экранирования подложки зоной разряда). Увеличение расстояния подложки от зоны ЭЦР приводит к выравниванию радиальных градиентов потока к моменту взаимодействия активных частиц с ее поверхностью и снижению температуры подложки в процессе нанесения пленки. При этом, однако, скорость роста пленки уменьшается вследствие релаксации активных частиц как на стенках реактора, так и при взаимных соударениях до достижения поверхности подложки. Присутствие в исходных реагентах компонентов, содержащих атомы активных неметаллов (химических элементов с высокой электроотрицательностью), приводит к резкому падению концентрации свободных электронов, что способствует осаждению качественной конформной углеродной пленки. Расстояние от зоны ЭЦР, на котором должна быть размещена подложка для получения заданного режима осаждения углерода, зависит от линейной скорости потока активных частиц и кинетики релаксационных процессов. Определение этого расстояния в общем случае требует решения сложной кинетической задачи с учетом процессов диффузии реагентов в радиальном направлении, рекомбинации активных частиц в объеме и принудительного массопереноса в направленном потоке активных частиц от зоны ЭЦР к подложке. Важно, однако, что спад скорости роста пленки сопровождается повышением равномерности ее осаждения и ростом конформности. Прямые опыты показали, что при использовании низких давлений (0,01-1 Па) расстояние подложки от зоны ЭЦР может достигать десятков сантиметров, тем не менее пленка растет с заметной скоростью.

Описанный способ создания потока активных частиц позволяет использовать в качестве исходного реагента пары различных углеводородов. С тем, чтобы избежать гидрогенизации материала углеродного покрытия, необходимо присутствие в плазме атомов химических элементов с высокой электроотрицательностью, способных эффективно химически связывать водород. Для решения поставленной задачи нами применены различные хлорированные углеводороды. Установлено, что при использовании (химическая формула  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) удается получить алмазоподобный углеродный материал, не содержащий водорода.

Полученные описанным способом покрытия исследованы методами рамановской спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с использованием метода Фурье (Фурье-ИК-спектроскопии).

На фиг.1 представлен спектр комбинационного рассеяния (рамановский спектр) покрытия, полученного по описанной технологии при давлении 0,3 Па из плазмы паров дихлорметана. В спектре наблюдается характерная для АПП полоса при 1570 см<sup>-1</sup>, но проявляется и пик при 1317 см<sup>-1</sup>. Известно, для чистого алмаза характерен пик рамановского рассеяния при 1332 см<sup>-1</sup>, ориентированный графит (G-графит) дает полосу при 1380 см<sup>-1</sup>. Приведенные данные качественно доказывают наличие sp<sup>3</sup>-гибридизованного углерода (характерного для алмазной фазы) в полученном материале углеродного покрытия. Оценивать соотношение количеств "алмазного и неалмазного углерода" по рамановским спектрам АПП из соотношения пиков при 1317 и 1570 см<sup>-1</sup>, как это зачастую делается в литературе, не вполне корректно в силу физических причин дискуссионного характера, которые здесь подробно обсуждать не представляется возможным. Соотношение, которое получается из данных фиг.1, показывает, что процент sp<sup>3</sup>-гибридизованного углерода в материале покрытия составляет не менее 45%. Однако, этот процент не является однозначным показателем концентрации алмазной фазы: точное ее значение этим способом определить невозможно.

Состав получаемого углеродного покрытия контролировался методом Фурье-ИК-спектроскопии. Соответствующие спектры приведены на фиг.2. Представлен участок спектра, в котором располагаются полосы поглощения основных функциональных групп, содержащихся в материале углеродного покрытия. Данные показывают, что в получаемых из дихлорметана покрытиях, в отличие от типичных АПП, отсутствуют функциональные группы  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{OH}$ , что приводит к отсутствию заметного поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм, традиционно используемому для детектирования ИК-излучения. Пропускание в видимой области практически отсутствует, поэтому получаемое покрытие можно условно называть черным. Гравиметрические измерения показали, что плотность алмазоподобного материала получаемого покрытия составляет около 2900 кг/м<sup>3</sup> (графит имеет плотность 2150 кг/м<sup>3</sup>, алмаз 3300 кг/м<sup>3</sup>). Измерения твердости углеродных покрытий осложнены тем, что они имеют недостаточно хорошую адгезию к большинству конструкционных материалов. Нам удалось, используя специальные методы улучшения адгезии, не являющиеся предметом описываемого изобретения, получить данные по прочностным характеристикам нанесенных покрытий при механическом нагружении. Метод позволяет оценить нижнюю границу величины твердости материала покрытий, определяемую механической прочностью подложки. Полученные для покрытий на твердосплавных материалах данные свидетельствуют о том, что твердость покрытия, получаемого описываемым способом из СВЧ-разряда в режиме ЭЦР на основе алмазоподобного материала, превышает 25 ГПа.

Экспериментальная проверка изобретения проводилась путем нанесения алмазоподобного углеродного покрытия на кремниевую подложку с использованием СВЧ-плазмохимической установки с ЭЦР-разрядом [8]

Подложка закреплялась на подвижном подложкодержателе, обеспечивающем осевое перемещение подложки в пределах технологического объема установки. Установка герметизировалась и откачивалась до давления  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. В систему подавался рабочий газ пары дихлорметана с таким расходом, чтобы обеспечивалось давление 0,3 Па при постоянной скорости откачки. Этим создавались условия для организации направленного потока частиц через зону ЭЦР к подложке и далее к системе откачки. Затем зажигали СВЧ-разряд. Перемещением

подложкодержателя устанавливали подложку на выбранном расстоянии. Достигнутая при варьировании условий эксперимента на расстоянии подложки от зоны ЭЦР 65 мм скорость роста пленки составляет в общепринятых единицах 6 мкм/ч (против 1-2 мкм/ч для известных способов-аналогов).

Полученное покрытие на основе алмазоподобного материала подвергнуто химическому анализу. Метод Фурье-ИК-спектроскопии показал, что материал покрытия практически не содержит ни водорода, ни кислорода, представляя собой химически индивидуальное простое вещество: чистый углерод. Пленка прозрачна в ИК-диапазоне электромагнитного излучения от 2 до 25 мкм, и полосы поглощения, характерные для примесей водорода и кислорода, отсутствуют (фиг.2).

#### Источники информации

1. V. Dusek and J.Musil. Microwave Plasmas in Surface Treatment Technologies, Czech. J.Phys. 1990, N 11, p. 1193.
2. M. Yoshikawa, N. Nagai, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani. Raman Spectra of Diamondlike Amorphous Carbon Films. Proc. Jap. New Diamond Forum, Kobe, Japan, 1988, P3-20.
3. B. Meyerson, F.W.Smith. Electrical and Optical properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films, J. Non-Cryst. Sol. 1980, N 35/36, p.435.
4. Патент США N 4935303, кл. B 32 B 9/00; B 05 D 3/06, 1990 прототип.
5. H. Kawarada et al. Large Area Chemical Vapor Deposition of Diamond Particles and Films Using Magneto-Microwave plasma, Jap. Journ. of Appl. Phys. 1987, V. 26, N 6, p.1032.
6. Заявка Японии N 4-329879, кл. C 23 C 16/26, C 01 B 31/06, C 23 C 16/50, H 01 L 21/205, Pat. Abstr. of Jap. 1993, V. 17, N 1990.
7. V. Dusek et al. Influence of Electron Cyclotron Resonance Microwave Plasma on Growth and Properties of Diamond-like Carbon Films Depositend onto r.f.biased Substrates, Diamond and Relat. Mater. 1993, N 2, p.397.
8. Патент США N 5427827, кл. B 05 D 3/06; C 23 C 16/26, 1995 прототип.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, содержащего включения алмазной фазы, отличающееся тем, что оно характеризуется пиками  $1317\text{ см}^{-1}$  и  $1570\text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния с соотношением интенсивностей, соответствующим наличию не менее 45%  $\text{sp}^3$ -гибридизованного углерода, характерного для алмазной фазы, плотностью не менее  $2900\text{ кг/м}^3$ , а также отсутствием пропускания в видимой области спектра и прозрачностью в диапазоне длин волн 2-25 мкм.

2. Способ получения покрытия на основе алмазоподобного материала, включающий плазмохимическое осаждение углерода из потока углеродсодержащих активных частиц, формируемого в плазме СВЧ-разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса из исходного углеродсодержащего реагента, на подложку, вынесенную из активной зоны плазмы, отличающийся тем, что в качестве исходного реагента используют пары галогенсодержащих углеводородов.

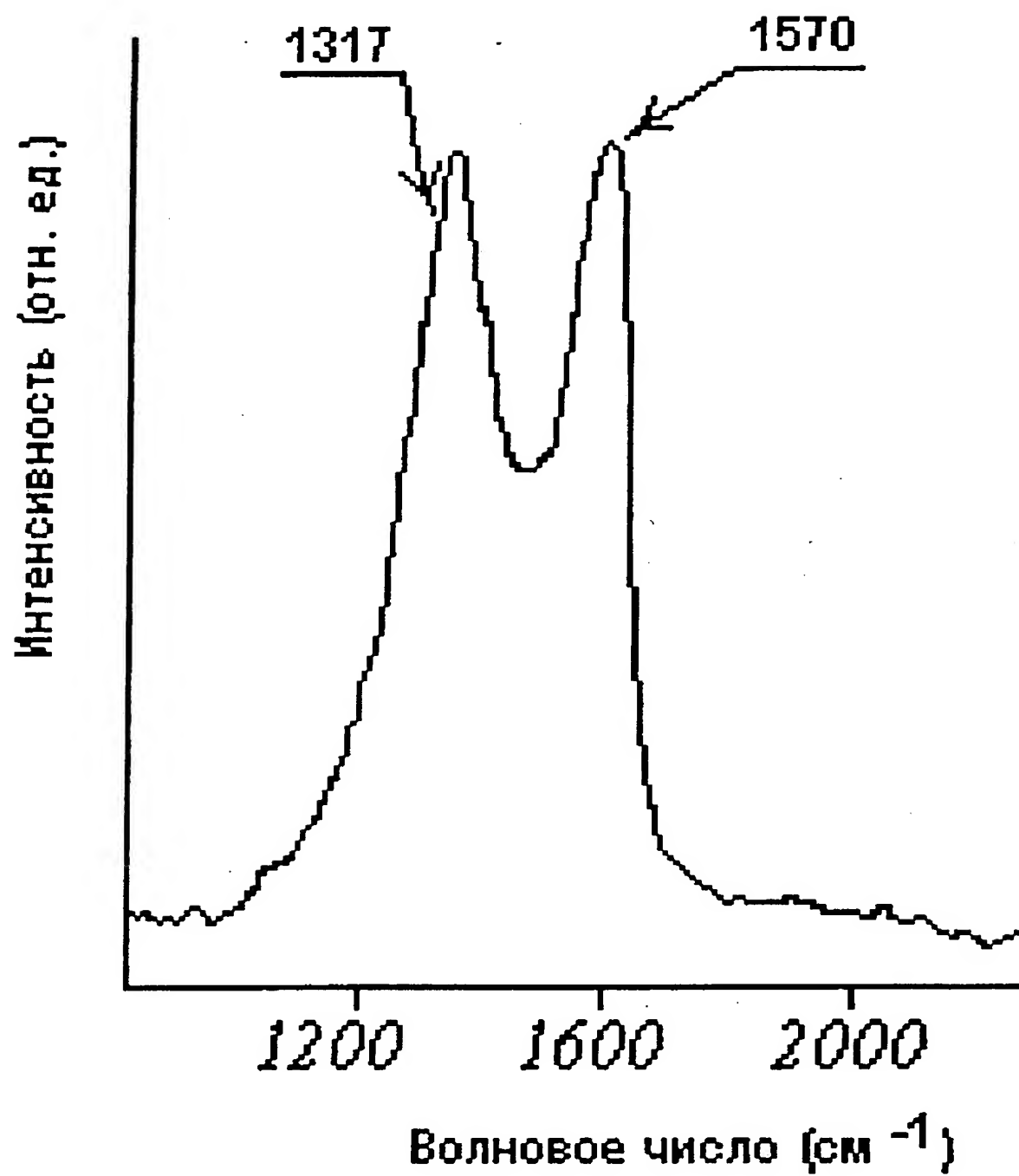
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве исходного реагента для осаждения используют пары дихлорметана.

### ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

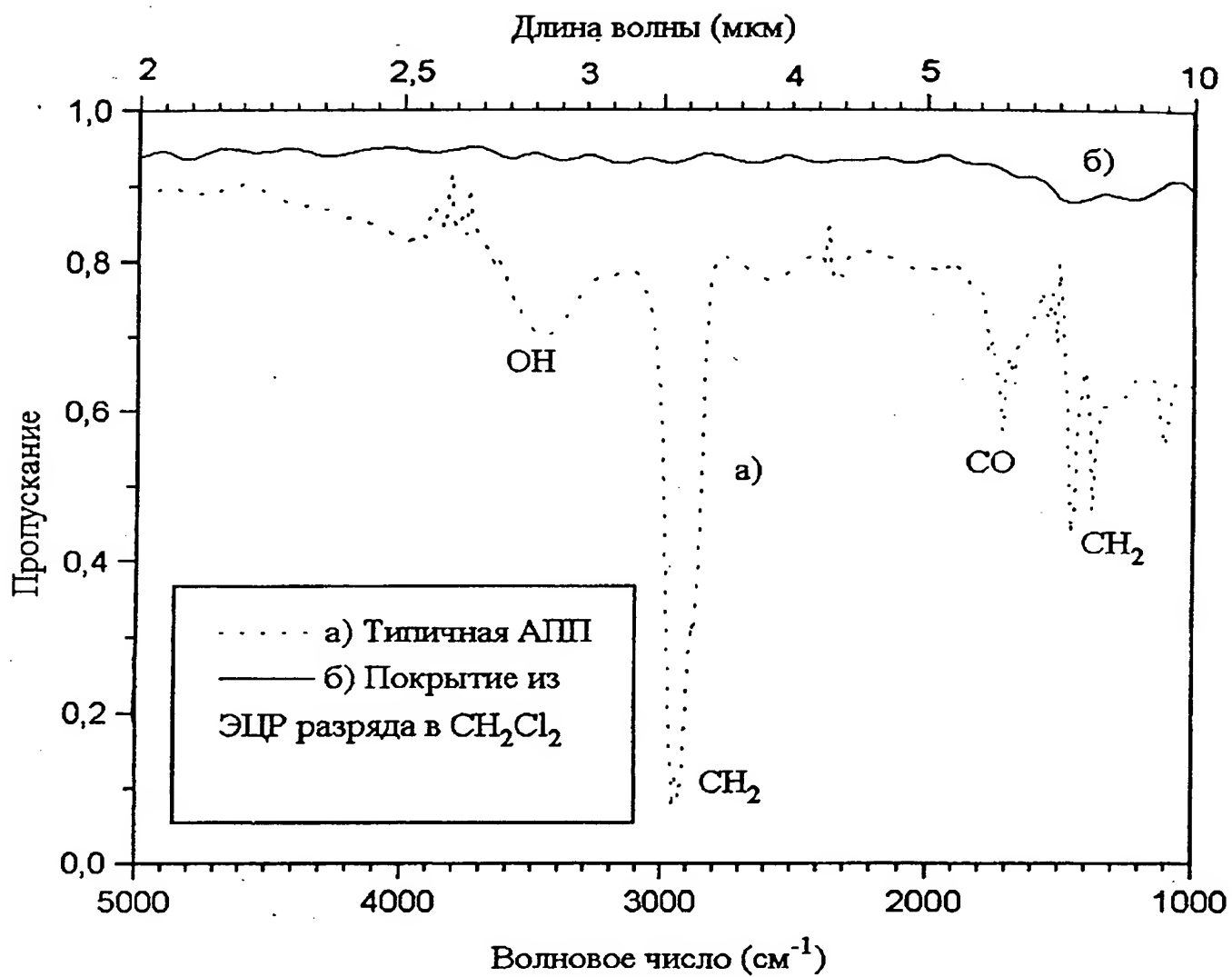
Документ	<u>В формате PDF</u>
Код изменения правового статуса	ММ4А - Досрочное прекращение действия патентов РФ из-за неуплаты в установленный срок пошлин за поддержание патента в силе
Дата публикации бюллетеня	2005.03.10
Номер бюллетеня	200507
Дата прекращения действия патента	2004.06.06

### РИСУНКИ

Рисунок 1, Рисунок 2



Фиг. 1.



Фиг. 2.

(19)RU(11)2099283(13)C1  
(51)6 C01B31/06, C23C16/26

FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY, PATENTS AND TRADEMARKS

(12) PATENT DISCLOSURE

**Status: terminated, as of 13.11.2007**

(21) Application: 96110601/25

(22) Application Date: 1996.06.05

(45) Published on: 1997.12.20

(56) List of documents referred to in the search report: 1. US Patent 4935303, cl. B 32 B 9/00, 1999. 2. US Patent 5427827, cl. B 05 D 3/06, 1995.

(71) Applicant(s): Closed Joint-Stock Society "Tekhno-TM"

(73) Patent owner(s): Closed Joint-Stock Society "Tekhno-TM"

**(54) COATING BASED ON A DIAMOND-LIKE MATERIAL AND THE PROCESS OF ITS MANUFACTURE**

Appliance: manufacture of materials for micro- and optoelectronics. Nature of invention: a substrate is placed in a microwave chamber with an ECR discharge. The chamber is evacuated to a pressure of  $2 \times 10^{-3}$  Pa, and methylene chloride or another halogen-containing hydrocarbon is fed in. A microwave discharge is ignited. The substrate is removed from the ECR area. The coating on the basis of a diamond-like material with an amorphous structure is characterized by the following specifications: peaks in the Raman spectrum at  $1317 \text{ cm}^{-1}$  and  $1570 \text{ cm}^{-1}$  with the density ratio corresponding to the presence of at least 45% of  $\text{SP}^3$ -hybridized carbon characteristic of the diamond phase, density of not less than  $2900 \text{ kg/m}^3$ , no transmission in the visible spectrum and transparency in the wavelength range from 2 to  $25 \text{ }\mu\text{m}$ .

**PATENT DISCLOSURE**

The proposed invention relates to carbonaceous diamond-like coatings and the processes of their manufacture from the highly rarefied plasma of the microwave discharge in the regime of electron-cyclotron resonance (ECR). It can be used in various fields of microelectronics and optoelectronics.

Diamond-like films (DLFs) which frequently contains diamond-phase inclusions have currently widespread application in practice, primarily due to their mechanical properties and optical characteristics: hardness, wear resistance, a low friction factor compared with the majority of construction materials, high heat conduction, low absorption in the visible spectrum, and a low refraction factor. In different variants of practical DLF application, they act as either a medium used to realize the necessary structural elements and devices of micro- and optoelectronics, or as multipurpose coatings, specifically, protective, heat-removing, and decorative ones, etc. Application of DLFs in microelectronics and optoelectronics imposes special requirements to their electrophysical properties and optical-electrical parameters, namely, electron emission, optical properties, luminescence, electroconductivity, and the band gap. The crucial importance for the formation of structures on the basis of diamond-like films is the degree of their conformity (which ensures exact replication of the substrate topography) and the possibility to control the main operating parameters of the material without using other materials (alloying, metallization, etc.) and sophisticated technological processes (such as ion implantation, molecular epitaxy, vacuum deposition, etc.). Another, and not less important area of DLF application is their use as protective coatings in optical devices operating in various ranges of

electromagnetic radiation, which imposes specific requirements on the optical parameters of the material in the operating spectrum range, specifically, e.g., in the infrared (IR) range.

Numerous known types of DLFs having different quality and composition [1-3] differ widely in their physical properties depending on the used variant of carbon deposition on a solid substrate. Characteristic properties of such films are densities ranging from 1500 to 2800 kg/m<sup>3</sup>, the absence of a pronounced crystal structure (far-order structure) in the material, weak photo- and cathode luminescence, as well as non-conformity resulting in smoothing of the substrate topography.

The coating which is closest to the proposed one is the coating based on the diamond-like material with an amorphous structure, which contains diamond-phase inclusions and not more than 20 atomic weight of hydrogen, which is obtained by the method of the gas-phase plasma chemical deposition from the microwave discharge in the ECR regime [4]. Disadvantages of this coating are that while the coating material is relatively transparent in the visible spectrum, its absorption in the IR range is rather significant due to an admixture of hydrogen.

The properties and the quality of the obtained films are crucially dependent on the conditions of their manufacture, therefore the selection of the manufacture method is an integral part of creating coatings with prescribed physical properties.

There are known ways of depositing DLFs from the plasma of various electric discharges, including from the microwave discharge plasma in the ECR regime [5-7]. These processes are characterized by the substrate's positioning in the active area of the discharge (the ECR area), by feeding of the electric bias to the substrate, and by the operating pressures ranging from 1 to 2000 Pa, as well as a high temperature of the substrate (from 300°C to 700°C). This narrows the range of the materials used as the base for coating. These limitations are associated primarily with the thermal instability of many materials in the aforesaid temperature range, and with the direct action of the non-equilibrium plasma in the active discharge area on the substrate surface and the formed coating.

The method closest to the proposed one is the process of depositing diamond-like carbon from the plasma of the microwave discharge in the ECR regime [8], during which the substrate is removed from the active-plasma zone. This eliminates the most significant drawback of most of the methods used to produce DLF, but requires additional energy fed to the substrate in the form of high-frequency voltage. The plasma is produced in the area where the conditions of the electron-cyclotron resonance are fulfilled by means of the interaction of the microwaves with the molecules of the initial plasma-supporting gaseous hydrogen introduced directly to the active area (the ECR area). The carbon-containing component is injected into the area of the beam of atoms, ions, and electrons, which was formed previously during the passage through the ECR area. Due to secondary processes of dissociation and ionization, the carbon-containing molecules disintegrate and become ionized, thus enriching the beam of active particles with carbon, which forms the DLF as it lands on the substrate. The method of formation of the plasma flow using this method requires the use of hydrogen. Gaseous hydrocarbons, specifically, methane, propane, and acetylene, are used as the carbon-containing component of the initial gas mixture, so the carbonaceous material of the coating turns out to be hydrogenized significantly (up to 20% of hydrogen). In this case hydrogen is not a carbon admixture, but contrariwise, and the main material of the coating is a chemical combination of carbon and hydrogen with variable composition.

The aforesaid gives grounds to conclude that the known DLFs do not satisfy the requirements imposed by microelectronics and optoelectronics completely, and the known deposition methods

do not make it possible to produce coatings based on diamond-like materials, which contain no hydrogen, at low temperature values.

This invention solves the task of producing such a coating on the basis of a diamond-like material with an amorphous structure, which has high hardness and density that are characteristic of DLFs, and is transparent in the IR range and opaque in the visible spectrum.

This is achieved by that the proposed coating is based on a diamond-like material with an amorphous structure containing inclusions of the diamond phase, in which the diamond-like material is pure carbon, i.e., individual elementary substance. The proposed coating high hardness and density, is almost opaque for the visible light and does not show significant absorption in the IR range, specifically, in the wavelength range from 2 to 25 micrometers.

Another aspect of the invention is the method of producing a coating based on a diamond-like material, which includes plasma-chemical deposition of carbon on a substrate from a flow of carbon-containing active particles (radicals, atoms, and ions) produced from initial carbon-containing reagents by using a microwave discharge in the electron-cyclotron regime. Here, the substrate is removed from the active-plasma zone and the deposition is performed using a pair of pure hydrocarbons whose molecules contain atoms of chemical elements with high electro negativity (oxygen, chlorine, etc.) as the initial reagent.

The essence of invention is as follows.

The method is based on deposition of a carbon film on a substrate from the plasma of an ECR microwave discharge by means of plasma decomposition of the vapors of hydrocarbons containing carbon, hydrogen, and electronegative components under pressures in the operating chamber, which do not exceed 1 Pa. The substrate is situated out of the ECR area. The microwave beam density ranges from 2 to 50 kW/m<sup>2</sup> (from 0.2 to 5 W/cm<sup>2</sup>, in conventional units). The ECR regime is achieved in the microwave plasma having a frequency of 2.45 GHz at those points where the magnetic inductance is 875 Gs, and the frequency of electron circulation around the magnetic field lines coincides with the frequency of the microwaves, due to which the electrons start accelerating to suprathermal energies. These are the conditions for the uprise of the electron-cyclotron resonance. The required configuration of the magnetic field is achieved by placing the microwave waveguide (which is the plasma generator, at the same time) within a specially calculated solenoid. The position of the area, for which the condition of the ECR uprise is fulfilled, is determined by the parameters of the solenoid and controlled by direct measurements of the magnetic inductance when the process chamber is set up. Efficient initiation of the microwave discharge requires that the ECR area should coincide with the antinode of a standing electromagnetic wave. Positioning of the substrate in the ECR area changes the conditions of the burning of the discharge. Moreover, an active-plasma zone with a high-energy electron component arises in the ECR area. The interaction of this zone with the substrate surface reduces the rate of growth of the diamond film and changes its properties drastically. Therefore, the substrate is removed from the ECR area.

This spatial segregation of the area of plasma formation (excitation, decomposition, and ionization of the gas) and the area of coating formation eliminates the direct effect of the high-energy electron component on the surfaces of the substrate and the formed coating and protects the substrate against intense electromagnetic waves (due to the discharge area's screening the substrate). Increasing the distance between the substrate and the ECR area results in leveling of the radial gradients of the flow by the moment of interaction of active particles with the substrate surface and a decrease in the substrate temperature in the process of film deposition. However, in this case, the film growth rate decreases due to the relaxation of active particles both on the walls of the reactor and due to mutual collisions before the particles reach the substrate surface. The



presence of the components containing atoms of active metalloids (chemical elements with high electronegativity) in the initial reagents leads to a sharp decrease in the density of free electrons, which encourages the deposition of a high-quality conformal carbon film. The distance from the ECR area, at which the substrate should be situated to obtain the prescribed regime of carbon deposition, depends on the linear velocity of the active-particle flow and the kinetic of the relaxation processes. To determine this distance in the general case, one has to solve a complicated kinetic problem taking into account the processes of reagent diffusion in the radial direction, recombination of active particles in the volume, and forced mass transfer in the directed flow of active particles from the ECR area towards the substrate. It is important however, that the decrease in the film growth rate is accompanied by an increase in the uniformity of its deposition and in the film's conformity. Direct experiments showed that for low pressures (0.01–1 Pa), the distance between the substrate and the ECR area can reach tens of centimeters, and the film, nevertheless, grows at a noticeable rate.

The above-described method of producing a flow of active particles makes it possible to use pairs of different hydrocarbons as the initial reagent. In order to avoid hydrogenization of the material of the carbon coating, one has to ensure the presence of atoms of chemical elements with high electronegativity in the plasma, which are capable of binding hydrogen chemically. To solve this problem, we used various chlorated hydrocarbons. It was found that by using (formula:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) it is possible to obtain a diamond-like carbon material which does not contain hydrogen.

The coatings obtained by the described method were studied by the methods of Raman spectroscopy and IR spectroscopy using the Fourier method (Fourier-IR-spectroscopy).

Figure 1 shows the Raman spectrum of the coating obtained by the described methodology under a pressure of 0.3 Pa from the plasma of dichloromethane. The spectrum contains the band at  $1570\text{ cm}^{-1}$ , which is characteristic of DLFs, but also is a peak at  $1317\text{ cm}^{-1}$ . It is known that pure diamond is characterized by the Raman scattering peak at  $1332\text{ cm}^{-1}$ , while the oriented graphite (G-graphite) gives the band at  $1380\text{ cm}^{-1}$ . These data confirm qualitatively the presence of the  $\text{sp}^3$ -hybridized carbon (which is characteristic of the diamond phase) in the produced material of the carbon coating. It is not altogether correct to estimate the ratio of the quantities of the “diamond” and “non-diamond” carbon based on the Raman spectra of DLF and the ratio of the peaks at  $1317$  and  $1570\text{ cm}^{-1}$ , as it is done frequently in the literature, due to physical reasons of the debating nature, which cannot be discussed here in full detail. The ratio yielded by the data in Fig. 1 shows that the percentage content of the  $\text{sp}^3$ -hybridized carbon in the coating material is not less than 45%. However, this ratio is not an unambiguous indicator of the diamond phase concentration, since it is impossible to find its precise value using this methodology.

The content of the produced carbon coating was monitored by the Fourier-IR-spectroscopy method. The corresponding spectra are shown in Fig. 2. The section of the spectrum is shown, in which the absorption bands of the main functional groups contained in the material of the carbon coating are situated. The data show that the coatings obtained from dichloromethane, unlike typical DLFs, do not contain the functional groups  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CO}$ , and  $\text{OH}$ , which results in the absence of noticeable absorption in the range from 2 to  $25\text{ }\mu\text{m}$ , which is used conventionally to detect IR radiation. The transmission in the visible spectrum is almost absent, therefore the produced coating can be called conditionally “black”. Gravimetric measurements showed that the density of the diamond material of the produced coating is about  $2900\text{ kg/m}^3$  (graphite has a density of  $2150\text{ kg/m}^3$ , and diamond,  $3300\text{ kg/m}^3$ ). Measuring the hardness of carbon coatings is complicated by the fact that they insufficient adhesion to most construction materials. We used special methods of adhesion improvement, which lie beyond the scope of this description, and managed to obtain the data about hardness parameters of the deposited coatings subjected to mechanical loading. This method makes it possible to estimate the lower boundary of the hardness of the coating material, which is determined by the mechanical hardness of the

substrate. The data obtained for the coatings on hard-alloy materials show that the hardness of the coating based on the diamond-like material obtained by the above-described method from the microwave discharge in the ECR regime exceeds 25 GPa.

The invention was tested experimentally by depositing a diamond-like carbon coating on a silicon substrate by means of a plasmo-chemical microwave setup with an ECR discharge [8].

The substrate was fixed on a movable substrate holder, which ensured axial motions of the substrate within the technological volume of the setup. The setup was made airtight and evacuated to a pressure of  $2 \times 10^{-3}$  Pa. The operating gas (dichloromethane vapors) was fed into the system at such a rate as to ensure a pressure of 0.3 Pa at a constant pumping rate. This created the conditions for organization of a directed flow of particles through the ECR area to the substrate and further, to the evacuating system. Then, the microwave discharge was ignited. By moving the substrate holder, the substrate was positioned at the chosen distance. The film growth rate achieved by varying the experimental conditions at a distance of 65 mm between the ECR area and the substrate was 6  $\mu\text{m/h}$  in conventional units (against 1-2  $\mu\text{m/h}$  for known similar methods).

The obtained coating based on a diamond-like material was subjected to chemical analysis. The Fourier-IR-spectroscopy method showed that the coating material contains almost no hydrogen, nor oxygen thus being a chemically individual elementary substance, specifically, pure carbon. The film is transparent in the IR range of electromagnetic radiation from 2 to 25  $\mu\text{m}$ , and there are no absorption bands characteristic of the admixtures of hydrogen or oxygen.

#### Sources of information

1. V. Dusek and J. Musil. Microwave Plasmas in Surface Treatment Technologies, Czech. J. Phys. 1990, N 11, p. 1193.
2. M. Yoshikawa, N. Nagai, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani. Raman Spectra of Diamondlike Amorphous Carbon Films. Proc. Jap. New Diamond Forum, Kobe, Japan, 1988, P3-20.
3. B. Meyerson, F.W. Smith. Electrical and Optical properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films, J. Non-Cryst. Sol. 1980, N 35/36, p. 435.
4. US Patent N 4935303, cl. B 32 B 9/00; B 05 D 3/06, 1990 prototype.
5. H. Kawarada et al. Large Area Chemical Vapor Deposition of Diamond Particles and Films Using Magneto-Microwave plasma, Jap. Journ. of Appl. Phys. 1987, V. 26, N 6, p. 1032.
6. Application, Japan, N 4-329879, cl. C 23 C 16/26, C 01 B 31/06, C 23 C 16/50, H 01 L 21/205, Pat. Abstr. of Jap. 1993, V. 17, N 1990.
7. V. Dusek et al. Influence of Electron Cyclotron Resonance Microwave Plasma on Growth and Properties of Diamond-like Carbon Films Deposited onto r.f. biased Substrates, Diamond and Relat. Mater. 1993, N 2, p. 397.
8. US Patent N 5427827, cl. B 05 D 3/06; C 23 C 16/26, 1995 prototype.

#### FORMULA OF INVENTION

1. Coating based on a diamond-like material with an amorphous structure, which contains inclusions of the diamond phase and differs in that it is characterized by the peaks at

1317  $\text{cm}^{-1}$  and 1570  $\text{cm}^{-1}$  in the Raman spectrum with the ratio of intensities corresponding to the presence of at least 45% of  $\text{sp}^3$ -hybridized carbon characteristic of the diamond phase, a density of not less than 2900  $\text{kg/m}^3$ , and the absence of transmission in the visible spectrum and transparence in the wavelength range from 2 to 25  $\mu\text{m}$ .

2. Method of producing a coating on the basis of a diamond-like material, which includes plasma-chemical deposition of carbon from a flow of carbon-containing active particles formed in the microwave discharge plasma in the regime of electron-cyclotron resonance from the initial carbon-containing reagent on a substrate removed from the active plasma area and differs in that pairs of carbon-containing halogens are used as the initial reagent.
3. Method following Par. 2, which differs in that vapors of dichloromethane are used as the initial reagent for the deposition.

## **PATENT NOTIFICATIONS**

Document: Adobe Acrobat format (a \*.pdf file)

Legal-status change code: MM4A – Previous cessation of RF patents due to a non-payment of patent maintenance fees at a set date

Date of bulletin publication: 2005.03.10

Bulletin number: 200507

Date of patent termination: 2004.06.06

## **FIGURES**

Fig. 1, Fig. 2